

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1994, том 36, № 12, с. 1957 - 1964

СИНТЕЗ
И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:542.952

АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2-ОКСАБИЦИКЛО-[2,2,2]-ОКТАН-3-ОНА И СИНТЕЗ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИСТИРОЛ-ПОЛИ-4-ОКСАЦИКЛОГЕКСАНКАРБОКСИЛАТ

© 1994 г. Л. В. Виноградова, В. В. Зуев, В. Н. Згонник, С. С. Скороходов

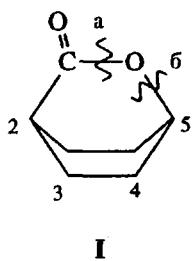
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 01.12.93 г.

Под действием литийорганических инициаторов и их алкооксианалогов на основе 2-оксабицикло-[2,2,2]-октан-3-она (лактона) в толуоле синтезированы полизэфиры, отличающиеся высокой степенью стереорегулярности. Предложенный механизм образования *цис*- и *транс*-изомеров подтвержден данными ИК- и ЯМР ^{13}C -спектроскопии. Синтезирован дилок-сополимер на основе стирола и лактона и исследованы некоторые его свойства.

Представления о механизме анионной полимеризации лактонов 4-оксициклогексанкарбоновых кислот в настоящее время находятся в стадии формирования [1 - 3]. Интерес к проблемам синтеза жесткоцепных полизэфиров различного строения связан с возможностью получения на их основе ЖК-полимеров, а также блок-сополимеров типа стержень-клубок. Последние могут служить моделями для теоретических исследований [4]. В литературе также обсуждаются возможности технического использования блок-сополимеров указанного типа [5].

В настоящей работе представлены данные по изучению полимеризации 2-оксабицикло-[2,2,2]-октан-3-она (лактона I) под действием анионных инициаторов с противоионом лития и синтезу блок-сополимеров на основе стирола и указанного лактона.



I

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Синтез и первичную очистку лактона производили по методике [6]. Дополнительную очистку и осушку осуществляли в вакуумных системах гидридом кальция в растворе толуола, после чего растворитель удаляли переконденсацией в вакууме, а лактон возгоняли при температуре 85°C и давлении 0.133 Па.

Растворители (бензол, толуол), мономеры (стирол, бутадиен) и другие реагенты (тетраметилэтилендиамин (ТМЭД), этиленоксид и пропиленоксид) очищали по методикам, используемым для анионных систем. Инициаторы (*n*-бутиллитий, олигостирииллитий (ОСЛ), олигобутадиениллитий (ОБЛ)) синтезировали по методикам [7 - 9].

Алкоголятные производные на основе литийорганических соединений получали взаимодействием последних с избытком этилен- или пропиленоксида. Циклогексанолят лития получали реакцией циклогексанола с металлическим литием. Непрореагировавшие реагенты удаляли фильтрованием и многократной заменой растворителя в вакуумных системах.

Полимеризация

Полимеризацию лактона проводили в цельнопаянных вакуумных системах (10^{-3} Па) в толуоле при комнатной температуре в течение 70 ч. Толуол удаляли в вакууме, а полимер многократно промывали метанолом для удаления непрореагировавшего лактона.

Синтез блок-сополимеров осуществляли в толуоле или смеси бензол–толуол по методу “живущих” цепей последовательной полимеризацией мономера и лактона.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

ТСХ полимеров проводили на пластинках с силикагелевым слоем при использовании в качестве элюента хлороформа и смеси хлороформ : метanol = 9 : 1. Характеристические вязкости полизифиров определяли в вискозиметре типа Уббелоде при 25°C в смеси хлороформ : трифтормусная кислота = 8 : 2.

ЯМР -спектры записывали на приборе “Bruker AC-200” для растворов в дейтерохлороформе. Отнесение сигналов сделано в соответствии с ранее известными данными [1].

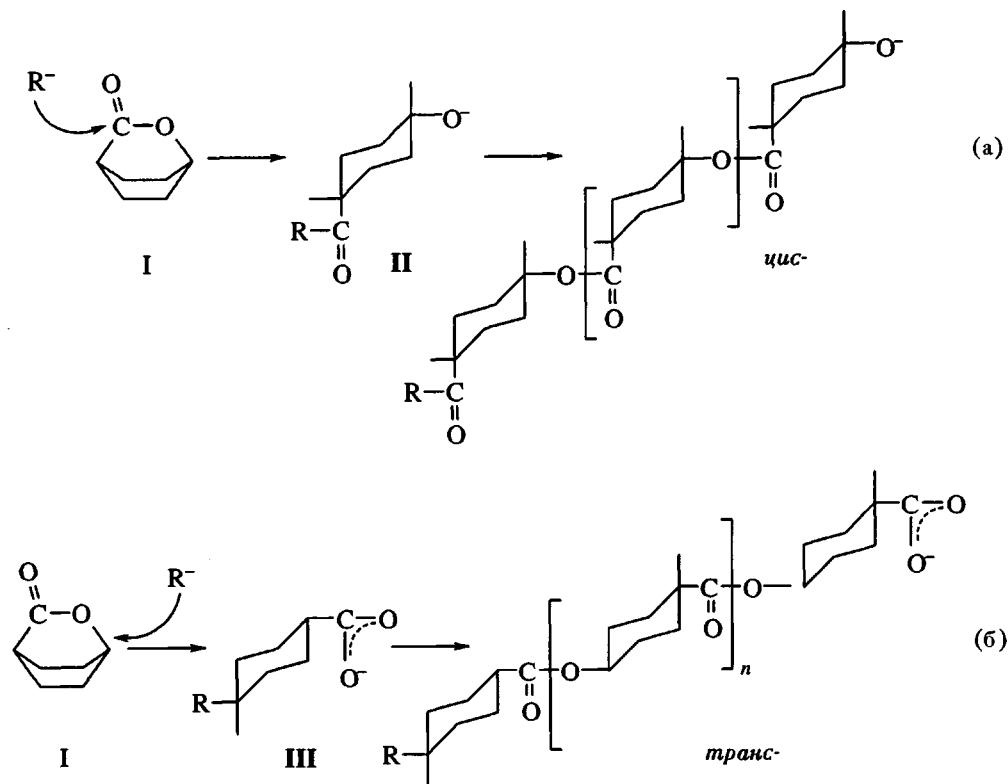
ИК-спектры полимеров получали на FTIR-спектрофотометре “Bruker IFS-88” в таблетках с KBr.

ДСК-измерения выполняли на приборе ДСК-2 при скорости нагревания 40 град/мин в атмосфере азота.

Эксклюзационную жидкостную хроматографию (ЭЖХ) проводили на колонке с макропористым стеклом [10]. В качестве элюента использовали смесь хлороформ : метанол = 9 : 1. Регистрацию осуществляли с помощью рефрактометра и УФ-спектрофотометра на длине волн 254 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция лактонов карбоновых кислот с нуклеофильными агентами при обычных условиях осуществляется в результате атаки по наиболее активному центру – углеродному атому карбонильной группы [11]. В случае бициклического лактона I, в молекуле которого в α -положении к карбонилу имеется разветвление, создающее стерические препятствия для атакующей частицы с достаточно большим объемом [11], увеличивается вероятность реакции по метиновому углеродному атому C_5 , что обеспечивает возможность раскрытия кольца по направлениям а и б:



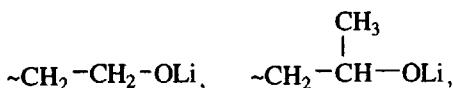
Чекарелли и др. [1] показали, что при использовании в качестве инициатора *n*-бутиллития можно получить полизифир, обладающий практически полностью *цис*-структурой. Это обстоятельство побудило нас обратить особое внимание

на литийорганические соединения. В настоящей работе мы использовали кроме *n*-бутиллития “живущие” олигомеры – ОСЛ и ОБЛ со степенью полимеризации 8, а также литийалкоксипроизводные, полученные путем присоединения

Таблица 1. Полимеризация 2-оксабицикло-[2,2,2]-октан-3-она (растворитель толуол, температура 20°C)

Поли- мер, №	Инициатор	Концентрация, моль/л		Выход полимера, %	[η], дл/г	Стереоструктура
		инициатора $c \times 10^3$	лактона			
1	н-Бутиллитий	2.7	0.38	25	0.82	цис-
2	ОБЛ	3.8	0.42	38	1.05	транс-
3	ОСЛ	3.0	0.37	70	0.91	транс-
4	ОСЛ · ТМЭД	2.9	0.41	40	0.79	цис-
5	$\sim \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OLi}$	6.4	0.42	50	0.95	транс-
6	$\sim \text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{OLi}$	4.1	0.43	60	1.08	транс-
7	$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OLi}$	5.1	0.36	36	—	транс-
8	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OLi}$	5.9	0.37	40	—	цис-

одной - двух молекул этилен- или пропиленоксида к ОСЛ или н-бутиллитию



Как известно, эта реакция полимерных литий-органических соединений не сопровождается образованием олигомерных этиленоксидных блоков [12].

Выбор олигомерных инициаторов был особенно важен для последующего синтеза блок-сополимеров.

Как следует из результатов по полимеризации лактона (табл. 1), выход полиэфира колеблется от 25 до 70%. Возможно, это в значительной степени связано с нарушением гомогенности системы в результате выпадения в осадок не растворимого в толуоле полиэфира. Оценка молекулярной массы полимера, полученного при использовании н-бутиллития, дает значение 13850 (по данным ЯМР), что существенно превышает аналогичную характеристику полиэфира по данным Чекарелли и др. [1] (5040) при использовании практически одинаковых количеств лактона и инициатора. Близкие значения характеристической вязкости (табл. 1) полимеров, полученных с использованием различных инициаторов, указывают на то, что величина молекулярной массы полиэфиров по крайней мере одного порядка.

Заметим, что полимеризация лактона протекает достаточно медленно. Например, в системе с участием в качестве инициатора комплекса ОСЛ · ТМЭД выход полимера через 6 ч после смешения реагентов около 13% и лишь через 70 ч достигает 40%. Столь невысокая скорость полимеризации может быть приписана росту цепей на активных центрах типа контактной ионной пары.

В табл. 2 представлены данные по изучению стереоструктуры полиэфиров методом ЯМР ^{13}C , полученных при использовании различных инициаторов. Как видно, все полимеры обладают высокой стереорегулярностью. В каждом отдельном случае образуются либо только цис-, либо только транс-изомер. Различное стереорегулирующее действие инициаторов можно связать с рядом причин. Для группы инициаторов, представляющих собой соединения со связью C-Li, определяющим фактором, по-видимому, служит их ассоциированное состояние и способность образовывать комплексы с электронодонорами [13, 14]. В изученных нами системах роль электронодонорного агента может выполнять лактон. Следует допустить, что раскрытию кольца предшест-

Таблица 2. Химические сдвиги сигналов атомов углерода полиэфиров 1 - 8

Поли- мер*, №	Значения δ (м. д.) для атомов				
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
1	174.06	41.07	23.39	28.49	68.32
2	177.43	41.82	23.40	28.60	70.52
3	178.23	41.97	23.34	28.57	70.97
4	176.03	41.64	23.57	28.73	69.76
5	178.10	42.00	23.41	28.63	71.02
6	177.90	41.67	23.30	28.53	70.74
7	177.10	41.75	23.40	28.60	70.30
8	175.87	41.63	23.62	28.76	69.66

* По табл. 1.

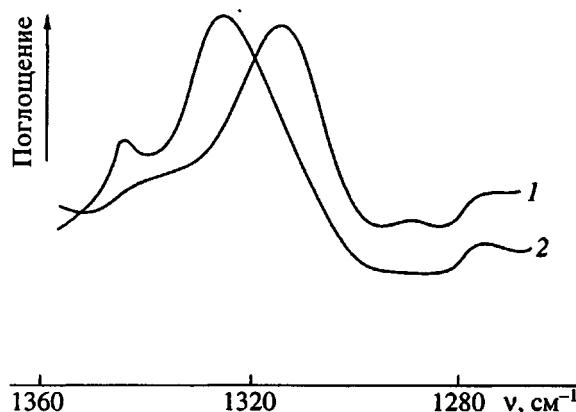


Рис. 1. ИК-спектры полиэфиров 1 (1) и 3 (2). Спектры сняты в таблетках с КВг.

вует акт комплексообразования (координации) атома лития с атомами кислорода в молекуле лактона. Свойства этого промежуточного комплекса, связанные со стерическими особенностями углеводородного радикала инициатора и степенью его ассоциации, должны определять возможный путь образования активного центра (АЦ) – а или б. Вероятно, объемные углеводородные радикалы ассоциатов ОСЛ и ОБЛ создают стерические препятствия для атаки по углеродному атому карбонильной группы (C_1), поэтому реакция идет по пути б с образованием АЦ типа карбоксилата III. Напротив, в случае *n*-бутиллития роль стерического фактора, видимо, существенно меньше, и это благоприятствует прохождению реакции по пути а с образованием алкоголятного АЦ II. Вполне возможно, что при взаимодействии гексамерного агрегата *n*-бутиллития с лактоном степень его ассоциации понижается, но координационная сфера атома лития остается достаточно насыщенной. Это затрудняет его координацию одновременно с двумя атомами кислорода лактона. Можно допустить, что по таким же причинам реакция идет по пути а при инициировании поли-

Таблица 3. Спектроскопические характеристики олигомерных продуктов взаимодействия лактона с литий-органическими инициаторами

Инициатор	δ_C , м. д.		Полосы поглощения на ИК-спектрах* ν , см ⁻¹		Строение звеньев
	$>C=O$	$>C=O$	$>C=O$	$>C=O$	
<i>n</i> -Бутиллитий	174.44	213.70	1728	1708	цикло-
ОСЛ	177.65	–	1728	–	транс-
ОСЛ · ТМЭД	174.32	212.23	1728	1708	цикло-

* Раствор в хлороформе.

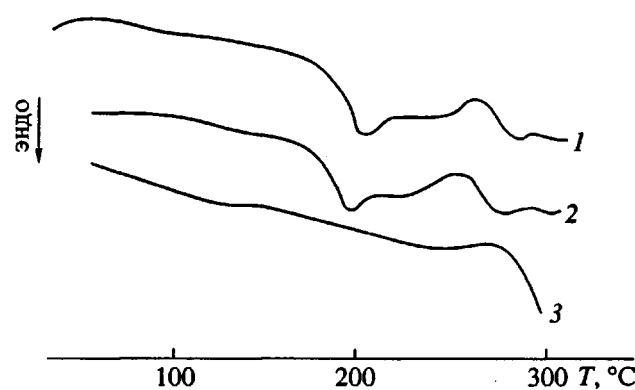


Рис. 2. Термограммы полиэфиров 1 (1) и 3 (2) и блок-сополимера ПС-полиэфир (3). Первое нагревание, скорость 10 град/мин.

меризации комплексом ОСЛ · ТМЭД, существующим в мономерном состоянии [15].

Вторую группу использованных нами инициаторов представляют алкоголяты, относящиеся к тому же классу соединений, которые образуются по пути а. Применение циклогексанолята лития, в значительной степени моделирующего АЦ растворящей цепи типа II (а), приводит к образованию цис-полимера. Другие алкоголяты (табл. 1, полимеры 5 - 7) инициируют полимеризацию с образованием полиэфиров с транс-структурой. Эти, на первый взгляд, противоречивые результаты также могут быть объяснены с позиций различий в степени ассоциации низкомолекулярных и полимерных алкоголятов и стерическими особенностями строения их углеводородных радикалов. Совокупность приведенных факторов играет определяющую роль при взаимодействии инициатора с молекулой лактона.

Активные центры типа III, образующиеся в соответствии со схемой по пути б, представляют собой карбоксилаты. Мы попытались смоделировать АЦ, специально синтезировав литиевую соль циклогексанкарбоновой кислоты. Попытки осуществить полимеризацию лактона с помощью этой соли не увенчались успехом. Процесс не удалось инициировать даже при замене 50% толуола на ТГФ и в присутствии сильного комплексообразующего агента – тетраметилтетраазациклогексадекана. Вероятно, протеканию полимеризации препятствовала высокая прочность ассоциатов соли и ее низкая растворимость даже в присутствии электронодонорных агентов. Возможно, карбоксилатные АЦ, образующиеся при инициировании, ассоциированы в значительно меньшей степени (или же вообще не ассоциированы), поскольку их активность достаточно высока. Вообще следует отметить, что примеры инициирования полимеризации лактонов солями карбоновых кислот носят экзотический характер [16].

Приведенные данные по стереоспецифичности полимеризации лактона вступают в известное противоречие с результатами Чекарелли и сотр. [1], которые отметили образование полимеров со смешанной структурой. При этом авторам не удалось обнаружить в полиэфирах фрагментов простых эфиров и ангидридов (данные ЯМР ^{13}C), образование которых неизбежно в случае изменения типа АЦ растущей цепи. Также смущает то обстоятельство, что различие в приведенных значениях хим. сдвигов сигналов *цис*- и *транс*-форм очень мало (0.2 - 0.3 м. д.) [1]. В настоящей работе различие в хим. сдвигах сигналов составляет несколько миллионных долей (табл. 2). Эти данные подтверждаются результатами анализа ИК-спектров стереоизомеров (по наличию полос валентных колебаний групп С-О в области 1325 cm^{-1} для *транс*- и 1314 cm^{-1} для *цис*-изомера – рис. 1). Принимая во внимание, что авторы работы [1] изучали олигомерные продукты, следует предположить, что они приняли сигналы концевых групп за сигналы другой стереоформы. Это привело к неверному, на наш взгляд, утверждению об отсутствии стереоспецифичности полимеризации лактона.

С целью прямого подтверждения механизма полимеризации лактона нами были синтезированы короткие олигомеры путем взаимодействия лактона с *n*-бутиллитием, ОСЛ и ОСЛ + ТМЭД при использовании количеств агентов, близких к эквимолярным, и изучены их гидролизованные продукты. Как следует из данных ЯМР ^{13}C и ИК-спектроскопии, все полученные нами соединения содержат более одного звена полиэфира. Об этом свидетельствуют сигналы карбонильных групп сложных эфиров (табл. 3). При образовании *цис*-звеньев спектр ЯМР ^{13}C содержит сигнал кетонной группы. При образовании *транс*-звеньев этот сигнал отсутствует. То же следует и из данных ИК-спектроскопии (табл. 3). Полоса, отвечающая валентным колебаниям групп OH в карбоксиле имеет большее уширение по сравнению с полосой, характеризующей спиртовые гидроксины, что связано с более высокой степенью ассоциации карбоновых кислот по сравнению с их спиртовыми аналогами.

Поли(4-оксациклогексанкарбоксилатам) присуща высокая термодинамическая жесткость

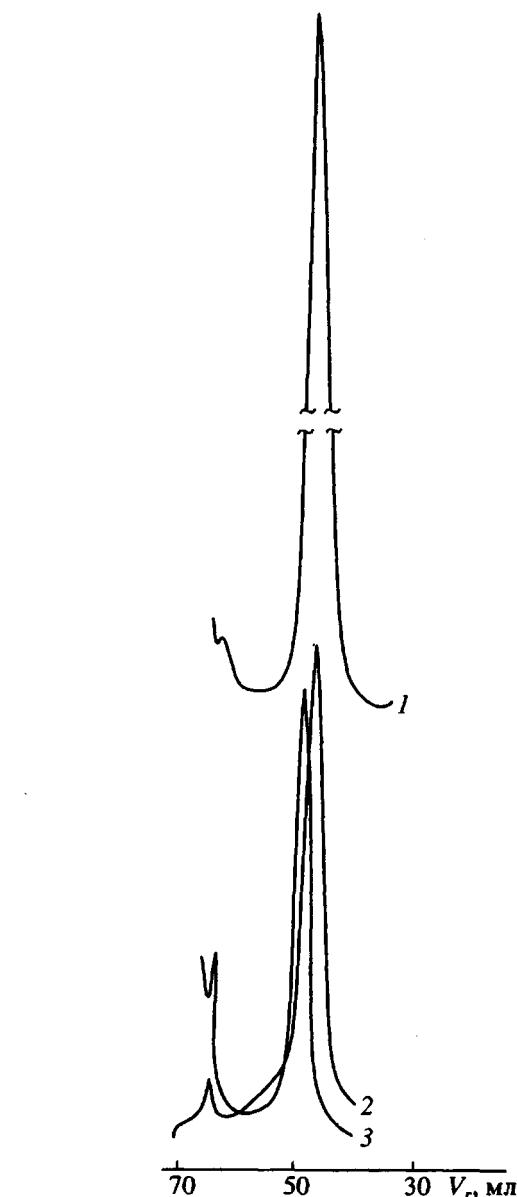


Рис. 3. ЭЖ-хроматограммы блок-сополимера ПС-полиэфир (1), ПС в блок-сополимере (2) и исходного ПС (3).

(как в *цис*-, так и в *транс*-форме [17]), поэтому мы рассчитывали обнаружить в полученных нами полиэфирах свойства ЖК-полимеров. Нами были изучены термические свойства полимеров с

Таблица 4. Синтез диблок-сополимеров (растворитель толуол, температура 20°C)

Блок-сополимер	Синтез поливинильного блока		Синтез полиэфирного блока		Выход блок-сополимера, %	Содержание гомо-ПС (ПБ) в блок-сополимере, %
	[инициатор] × 10 ³ , моль/л	[мономер], моль/л	[АЦ] × 10 ³ , моль/л	[лактон], моль/л		
ПС-полиэфир	4.6	1.61	3.1	0.40	92	4
ПС*-полиэфир	1.4	0.64	0.7	0.22	84	3
ПБ-полиэфир	2.2	2.40	1.1	0.21	80	6

* Полистирольный блок, содержащий концевые этиленоксидные звенья.

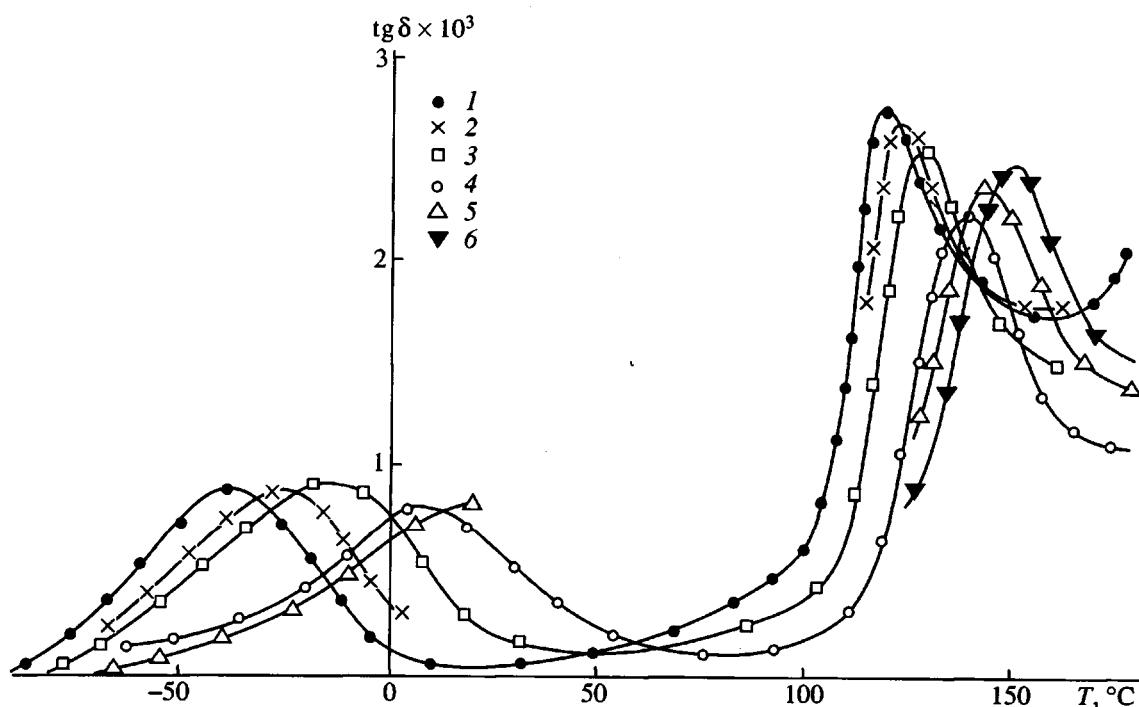


Рис. 4. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры для блок-сополимера ПС-полиэфир. Частота тока 0.1 (1); 0.3 (2); 1.0 (3); 10 (4); 30 (5) и 100 кГц (6).

помощью ДСК и оптической микроскопии. Из термограмм, приведенных на рис. 2, следует, что *цис*- и *транс*-изомеры, как и их оксааналоги [2, 3], не образуют ЖК-расплавов. При температуре около 210°C переход кристалл-кристалл не наблюдается, а при 280 - 290°C образуется изотропный расплав.

Также нами была изучена возможность термической *цис-транс*-изомеризации. Как свидетельствуют данные ИК-спектроскопии (по полосам валентных колебаний групп С-О в области 1314 см⁻¹ для *цис*-изомера и 1325 см⁻¹ для *транс*-изомера), нагревание полимеров в блоке при 210°C в течение 8 ч не приводит к *цис-транс*-изомеризации, как это наблюдалось в случае 1,4-циклогександикарбоновых кислот [18]. Стереоструктура изомеров сохранялась неизменной (в пределах ошибки 5%).

Синтез блок-сополимеров

Диблок-сополимеры типа стержень-клубок, где один блок является гибкоцепным, а другой частично кристаллический (жесткий), могут представлять интерес с точки зрения изучения условий их фазового перехода в растворе и блоке. Примеры блок-сополимеров такого типа, где в качестве жесткого блока выступает полиамид, приведены в работе [19].

Мы осуществили синтез диблок-сополимеров полистирол-полиэфир последовательной полимеризацией стирола и лактона. Такие полимеры в

литературе до настоящего времени не были описаны. Синтез полистириллита с заданными молекулярно-массовыми характеристиками проведен в соответствии с ранее отработанной методикой [20]. Полимеризацию лактона проводили двумя способами: под действием "живущего" блока полистириллита, а во втором случае – алкоголята, представляющего собой пропиленоксидированное производное полистирол-CH₂-CH₂(CH₃)-OLi. Аналогичным образом с использованием ОБЛ был синтезирован блок-сополимер полибутидien-полиэфир. Как следует из табл. 4, в каждом случае выход блок-сополимера превышал 80% от теоретического. Присутствие малых количеств гомополимеров стирола и бутадиена (3 - 6% по данным ТСХ и экстракции бензоловым) может быть приписана как актам обрыва за счет примесей, вводимых с раствором лактона на стадии синтеза полиэфирного блока, так и реакциям передачи.

Во втором случае цепи гомополимера должны обладать хотя бы одним концевым полиэфирным звеном. Последнее обстоятельство выяснить весьма затруднительно, так как при значительной молекулярной массе полимера концентрация таких звеньев очень мала.

При попытке растворить полученные блок-сополимеры в доступных растворителях нам удалось этого достичь лишь в случае использования хлороформа и только в присутствии трифтормукусной кислоты. Это очень осложнило изучение молекулярно-массовых характеристик блок-со-

полимеров. По той же причине нам не удалось выделить из блок-сополимеров гомополиэфир, который мог бы образоваться в случае реакций передач на лактон.

С помощью ТСХ нам удалось подобрать элюент (смесь хлороформ : метанол = 9 : 1, по объему), обеспечивающий движение блок-сополимера с фронтом, и использовать его для анализа методом ЭЖХ. Из трех синтезированных нами блок-сополимеров наиболее детальную оценку молекулярно-массовых характеристик удалось сделать для ПС–CH₂CH₂(CH₃)–O–полиэфир (рис. 3). Определен состав блок-сополимера и его распределение по молекулярным массам. Для ПС-блока $\bar{M}_n = 39.5 \times 10^3$, $\bar{M}_w = 42.6 \times 10^3$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.08$; для блок-сополимера $\bar{M}_w = 51 \times 10^3$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.18$ (доля ПС в блок-сополимере $65 \pm 15\%$). Параллельно нами была оценена ММ блок-сополимера методом ЯМР ¹H (при использовании значения \bar{M}_n ПС-блока, полученного методом ЭЖХ). Эта величина составила 55.8×10^3 при доле ПС в блок-сополимере 71%. Различия в \bar{M}_n при оценке двумя методами, вероятно, связаны с компактизацией полиэфирного блока в растворе, что приводит к несколько заниженным значениям \bar{M}_n по методу ЭЖХ. Возможность компактизации жестких блоков в подобных блок-сополимерах показана в работе [21] на примере блок-сополимера полистирол–поли-(*n*-фенилен).

Нам не удалось охарактеризовать блок-сополимер ПБ–полиэфир, поскольку ПБ-блок в хлороформе сшивался и терял растворимость.

Морфология дублок-сополимеров с аморфным и частично кристаллическим блоками в значительной степени определяется соотношением масс отдельных блоков и способом приготовления образцов. Обычно подобные дублок-сополимеры образуют структуру ламеллярного типа [19]. Приготовленные нами пленки блок-сополимеров ПС–полиэфир из раствора в хлороформе являются прозрачными. Это свидетельствует о том, что размеры образований в пленках не превышают длину волн видимого света (4000 Å).

Для блок-сополимеров ПС–полиэфир проведены ДСК-измерения. Из термограммы на рис. 2 следует, что наблюдающиеся переходы отвечают фазовым переходам отдельных блоков. Пик плавления полиэфирного блока не изменяет положения относительно исходного полиэфира. Это свидетельствует о полном микрофазном разделении в блоках. В пользу такого утверждения свидетельствуют данные диэлектрических измерений (рис. 4). α -Переход (стеклование ПС-блока) наблюдается при температуре, характерной для ПС. Таким образом, присутствие мягкого блока не влияет на кристаллизацию жесткого полиэфирного блока. Синтезированный нами блок-сополимер ПС–полиэфир представляет собой

фазово-разделенный дублок-сополимер типа стержень–клубок, в котором аморфная матрица армирована жесткими фрагментами полиэфира.

Авторы выражают благодарность Д.Н. Асиновской, Г.В. Кобяковой, Л.С. Литвиновой, В.В. Нестерову, Е.Э. Пашковскому и Н.А. Никаторовой за оказанную помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ceccarelli G., Andruzz F., Paci M. // Polymer. 1979. V. 20. № 4. P. 605.
2. Okada M., Sumitomo H., Atsumi M., Hall H.K., Ortega R.B. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 3. P. 503.
3. Atsumi M., Okada M., Sumitomo H., Yamada S. // Makromol. Chem. 1991. V. 192. № 10. S. 1715.
4. Halperin A. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 14. P. 2724.
5. Rader C.P. // Chem. Techn. 1988. V. 18. № 1. S. 54.
6. Giudici T.H., Bruice T.C. // J. Org. Chem. 1970. V. 35. № 12. P. 2386.
7. Дашибян А.А., Николаев Н.И., Згонник В.Н., Петрова В.И. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 11. С. 2004.
8. Згонник В.Н., Калнины К.К., Цветанов Х.Б., Николаев Н.И. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 900.
9. Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н., Калнины К.К. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 11. С. 869.
10. Нестеров В.В., Красиков В.Д., Жданов С.П., Вензель Б.Л., Виленчик Л.З., Куренбин О.Н., Жмакина Т.П., Беленький Б.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 163.
11. Марч Дж. Органическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 2.
12. Quirk R.P., Yin J., Guo S.-H., Hu H.-W., Summer G.J., Kim J., Zhu L.-F., Ma J.-J., Tavizawa T., Lynch H. // Rubber Chem. and Technol. 1991. V. 64. № 4. P. 648.
13. Шварц М. Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971.
14. Wakefield B.J. The Chemistry of Organolithium Compounds. New York, 1974.
15. Young R.N., Quirk R.P., Fetter L.J. // Adv. Polym. Sci. 1984. V. 56. P. 1.
16. Lenz R.W. // Bull. Soc. Chim. Beograd. 1974. V. 39. № 3. P. 395.
17. Погодина Н.В., Старченко Л.В., Цветков В.Н., Кудрявцев Г.И., Волохина А.В., Лукашева Н.В., Калмыкова В.Д. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 8. С. 1467.
18. Волчек Б.З., Пуркина А.В., Шилов С.В., Билибин А.Ю., Теньковцев А.В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 11. С. 2081.
19. Abouzahr S., Wilkes G.L. Processing, Structure and Properties of Block Copolymers / Ed. by Folkes M.J. L.: Wiley, 1985. P. 165.
20. Еремина М.А., Эренбург В.Н., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю., Левенгаген Е.Н., Пальчик Е.И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1308.
21. Zhong Z.B., Francois B. // Makromol. Chem. 1991. V. 192. № 11. S. 2277.

Anionic Polymerization of 2-Oxabicyclo[2.2.2]octan-3-one. Synthesis of Block Copolymers Polystyrene-Poly(4-oxacyclohexanecarboxylate)

L. V. Vinogradova, V. V. Zuev, V. N. Zgonnik, and S. S. Skorokhodov

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract – High-regular polyesters were prepared from 2-oxabicyclo[2.2.2]octan-3-one (lactone) in toluene using organolithium initiators and their alkoxy analogs. The suggested mechanism of formation of *cis* and *trans* units is confirmed by IR and ^{13}C NMR spectroscopy. Diblock copolymer based on styrene and lactone was synthesized and some properties of this copolymer were studied.